

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-337972

(43)公開日 平成8年(1996)12月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/356			D 0 6 M 15/21	A
C 0 9 D 127/12	P F J		C 0 9 D 127/12	P F J
// B 0 5 B 5/00	1 0 1		B 0 5 B 5/00	1 0 1
C 0 8 L 65/00	L N Y		C 0 8 L 65/00	L N Y

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平7-169232	(71)出願人	000000077 アキレス株式会社 東京都新宿区大京町22番地の5
(22)出願日	平成7年(1995)6月12日	(72)発明者	溝口 郁夫 栃木県足利市大沼田町1015-5
		(74)代理人	弁理士 萢 経夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 導電性複合体

(57)【要約】

【構成】ポリピロールおよびフッ素樹脂が被処理材の表面により被覆されている導電性複合体。ピロールモノマー、カチオン性フッ素樹脂エマルジョンおよび所望によりドーパントを含む処理液中において、ピロールの重合反応を、被処理材が処理液と接触する条件の下、化学酸化剤を触媒として進行させて、生成したポリピロールを前記フッ素樹脂とともに被処理材の表面に被覆することにより、製造される。

【効果】導電性複合体は、高い導電性に加えて、撥水性、撥油性がより改良されて、導電層の耐薬品性（酸化漂白剤、アルカリ耐性）が向上したものとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリピロールがフッ素樹脂と一緒に被処理材の表面に被覆されていることを特徴とする、
撥水・撥油性の高められた導電性複合体。

【請求項2】 ピロールモノマー、カチオン性フッ素樹脂エマルジョンおよび所望によりドーパントを含む処理液中において、ピロールの重合反応を、被処理材が該処理液と接触する条件の下、化学酸化剤を触媒として進行させて、生成したポリピロールを前記フッ素樹脂とともに前記被処理材の表面に被覆することにより、製造して成ることを特徴とする請求項1記載の導電性複合体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、導電性複合体、例えば、導電化繊維または不織布、特に静電植毛フロックに係り、より詳しくは、撥水・撥油性が改良され、これにより導電層の耐薬品性の向上が図られた導電性複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリピロール等の導電性物質を繊維等の被処理材の表面に被覆することにより導電化された織布、不織布などは、本出願以前に発行された特許公開公報において既に提案されている。また、特願平5-280474号等に開示されるように、本発明者は、導電性ポリマー、特にポリピロールを短繊維の表面に被覆して仕上げた静電植毛用フロックをも開発している。このフロックは、良好な飛翔性を有し、いずれの植毛方式においても乾燥した環境の下、常に安定して静電植毛プロセスに繰り返し利用できるという利点を有する。さらに、導電化繊維製品として、特開平6-72147号公報に示されるような、立毛部が導電性繊維（例えばポリピロール等の導電性高分子が表面に被覆されている）とフッ素系繊維とから構成されたスタビライザー等も従来提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これまでに提案された各種の導電化製品はいずれも、その表面の導電層の耐薬品性に関してほとんど検討されておらず、この性質についてはなお改良すべき余地が十分に残されていた。従来の多くの導電化製品は、撥水性・撥油性が大変低いために、耐薬品性に劣る製品となっていた。

【0004】ポリピロールは、それ本来の性質として、アルカリ性溶液中においては電気抵抗値が増大し導電性が悪化する物質である。従って、ポリピロールの被覆により繊維を導電化したところの衣料や数物類などにあつては、洗濯の際、アルカリ性洗剤溶液とかアルカリ性漂白剤溶液（例えば次亜塩素酸ナトリウム溶液）に浸漬すると、導電化繊維の電気抵抗値が比較的に短時間で上昇してしまい、所要の水準未満にまで導電性が失われるという問題が起きていた。また、ポリピロール被覆のフ

ックを接着剤（ウレタン系、アクリル系等）の塗布された被処理材の上に静電植毛したところの製品、例えばカーペット等にあつては、日常の中で生じる汚れを落とすために、アルカリ性の漂白剤を使用することがあるが、その場合に、フロック表面において脱ドーパの現象によってポリピロール層の電気抵抗値が増大して、導電性能が著しく低下するという問題を有していた。このため、従来、かかる導電性低下を防止する方法として、有機溶剤（ポリ塩化ビニリデン等）またはエマルジョンにより保護層を繊維表面のポリピロール層の上に形成するという方法が提案されている。

【0005】しかし、厚い保護層をポリピロール表面に形成すると、導電化繊維が本来有するところの導電性が事実上喪失することになり、一方、導電性を損ねない程度に薄い保護層をポリピロール表面に均一に形成することは、極めて困難なことであり、従って、上記の方法は現実採用できる方法とは言えないものであった。したがって、ポリピロール被覆の導電化製品にあつては、例えば撥水性または撥油性の改良等により、酸・アルカリ薬品、特にアルカリ性薬品に対する耐性を向上させることが従来要求されていた。

【0006】本発明は、上述の事情を考慮してなされたもので、その主たる目的は、撥水・撥油性が改良され、薬品（特に、酸化漂白剤・アルカリ性薬品）に対する耐性が向上したところの導電性複合体、とりわけ静電植毛フロックを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究の結果、ピロールモノマーを、繊維等の被処理材および所望によりドーパントを含む処理液中で、化学酸化剤を触媒として重合することにより、ポリピロールが被処理材の表面に被覆された製品を製造する方法において、全く意外なことに、ピロールモノマーの重合反応をカチオン性フッ素樹脂エマルジョンの共存下で進行させると、その反応過程において、重合されて溶解性が低下したポリピロールと該フッ素樹脂の乳化粒子とが会合し一体となって被処理材の表面に固着し、これによりポリピロールがフッ素樹脂と一緒に被覆された被処理材表面に被覆された複合体が見出し、そして、該複合体は、高い導電性を有することに加えて、満足な撥水性・撥油性が付与されて、表面の導電層の耐薬品性が大変改良されることを見出し、本発明を完成した。

【0008】従って、本発明は、明確には、ポリピロールがフッ素樹脂と一緒に被覆された被処理材の表面に被覆されていることを特徴とする、撥水・撥油性の高められた導電性複合体に関する。また、本発明は、より典型的な態様として、ピロールモノマー、カチオン性フッ素樹脂エマルジョンおよび所望によりドーパントを含む処理液中において、ピロールの重合反応を、被処理材が該処理液と接触する条件の下、化学酸化剤を触媒として進行さ

せて、生成したポリピロールを前記フッ素樹脂とともに前記被処理材の表面に被覆することにより、製造して成ることを特徴とする導電性複合体に関する。

【0009】(発明の概要) カチオン性フッ素樹脂エマルジョンは、一般に、水中の金属イオン(通常、多価金属イオン)の存在下でも容易にゲル化しないような極めて安定な物質でありかつフルオロアルキレン基等の存在により他の物質との相溶性に著しく劣る物質であることから、当初ピロールの重合反応をカチオン性フッ素樹脂エマルジョンの共存下で進行させても、該フッ素樹脂エマルジョンは重合反応液の中にそのまま残存するものと予想された。しかし、本発明者による研究過程において、全く驚くべきことに、カチオン性フッ素樹脂エマルジョンが共存する条件の下でピロールの重合反応を進行させると、生成したポリピロールと該エマルジョン中のフッ素樹脂の微細粒子とが一緒になって被処理材の表面に被覆されることが見出された。そして、得られた製品は、ポリピロールのみが被覆された従来の製品と比較して、表面の撓水性・撓油性が格段に改良されたものになることが確認された。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0010】本発明は、ポリピロール被覆の導電性複合体(例えば静電植毛用フロック)の製造過程を利用して、つまり、ピロールモノマーを含む処理液中で、該モノマーの酸化重合を、繊維等の被処理材が該処理液と接触する条件下で進行させて、ポリピロール被膜を被処理材の表面に形成する過程を利用して、フッ素樹脂の乳化微細粒子をポリピロールと一緒に被処理材の表面に付着させて、それらの被覆層を形成するというものである。カチオン性フッ素樹脂エマルジョンは、フッ素樹脂の被覆層を形成するための原料となるものであるが、これは、化学酸化剤および場合によりドーパントを含む上記処理液の中に共存させても、ピロールモノマーの重合に悪影響(例えば、反応阻害)を与えない物質であり、また、重合時、被処理材として接触する繊維等に対して、それら本来の性質(例えば、柔軟性)を損ねない物質である。したがって、本発明による導電性複合体は、その製造過程において、被処理材表面へのフッ素樹脂の超微細粒子の被覆とポリピロールの被覆とを、何ら不都合なく、一つの重合過程の中で同時に進行させることができるという利点がある。従って、この製造プロセスは、生産性の面において、大変有利である。

【0011】本発明に使用されるカチオン性フッ素樹脂エマルジョンは、分散媒(主に水)中にフッ素樹脂のカチオン性極微細粒子(例えば粒径10~20mμ)が乳化されたものである。また、該エマルジョンを形成するフッ素樹脂は、その種類が特に限定されるものでなく、例えば、四フッ化樹脂、四一六フッ化樹脂、PFA樹脂、三フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン樹脂およびフッ化ビニル

樹脂などが挙げられる。

【0012】カチオン性フッ素樹脂エマルジョンの具体的な例は、次のとおりである。

(a) 2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-エチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-プロピルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-ブチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-プロピルアクリレート、2-(パーフルオロブチル)-エチルアクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)-エチルアクリレート、2-(パーフルオロオクチル)-エチルアクリレート、2-(パーフルオロデシル)-エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-エチルアクリレートおよび2-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-エチルアクリレート等の、フルオロアルキル基を有するアクリル酸エステル、および、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-エチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-プロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-ブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-プロピルメタクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート、1H, 1H, 11H-イコサフルオロウンデシルメタクリレート、2-(パーフルオロブチル)-エチルメタクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)-エチルメタクリレート、2-(パーフルオロオクチル)-エチルメタクリレート、2-(パーフルオロデシル)-エチルメタクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-エチルメタクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-エチルメタクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-エチルメタクリレートおよび2-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-エチルメタクリレート等の、フルオロアルキル基を有するメタクリル酸エステルよりなるモノマー群から選ばれた一種または複数の組合せからなるものを、乳化重合により常法に従い合成したもの。

(b) 2, 2, 3, 4, 4-ペンタフルオロ-3-ブテン-1-オール、3-パーフルオロヘキシル-2-プロペン-1-オール、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシ-プロピルアクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシ-プロピルアクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシ-プロピルアクリレート、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-

ーヒドロキシプロピルメタクリレートおよび3-（パーフルオロ-9-メチルデシル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の、ヒドロキシル基を有する不飽和化合物（不飽和オレフィン、不飽和アクリル酸エステル、不飽和メタクリル酸エステル等）を単独重合または共重合して得られたものであって、イソシアネート化合物と架橋反応可能なもの。

(c) パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、1H, 1H, 7H-ウンデカフルオロ-1-ノネン、1-メトキシ（パーフルオロ-2-メチル-1-プロペン）、1, 4-ジビニルオクタフルオロブタンおよび1, 6-ジビニルデカフルオロヘキサンの単独重合体または共重合体より得られたもの。

【0013】また、より実際に使用できるカチオン性フッ素樹脂エマルジョンとしては、繊維製品の撥水性を高める目的で従来より製造使用されている、例えば商標名スコッチガード（住友スリーエム社製）、ディックガード（大日本インキ化学工業社製）、アサヒガード（旭化成工業社製）等の市販品が挙げられる。

【0014】また、本発明に使用されるカチオン性フッ素樹脂エマルジョンには、さらに、該フッ素樹脂の一部にポリウレタン樹脂を共重合させたもの（ポリウレタン変性フッ素樹脂）あるいは該フッ素樹脂中の活性水素にイソシアネート基含有化合物を付加せしめたもの（イソシアネート変性フッ素樹脂）をエマルジョン粒子とするカチオン性乳化液が含まれる。この種のカチオン性フッ素樹脂エマルジョンは、繊維等の被処理材への接着強度がより一層改良されている点で、より有利である。撥水・撥油性を損ねないという観点から、通常、変性フッ素樹脂中に占めるフッ素の含有量が25%以上、より好ましくは30%以上であるところのカチオン性フッ素樹脂エマルジョンが利用される。さらに、イソシアネート変性タイプのフッ素樹脂エマルジョンにあっては、付加によりフッ素樹脂に結合するイソシアネート基の一部を、メチルエチルケトオキシム、フェノール等を用いて熱解離型のマスクドイソシアネート基に変え、加熱時においてイソシアネート基が再生され得るという構造を有するフッ素樹脂エマルジョンが、再生イソシアネート基により被処理材に対する接着性を大変高めることができるので、とりわけ好ましい態様である。

【0015】また、かかるカチオン性フッ素樹脂エマルジョン中に占めるフッ素の重量比率は、一般に、概5.0~9.0%である。しかし、被処理材が繊維である場合において、該フッ素樹脂エマルジョン原料に含まれる多量のフッ素樹脂のうち、実際に繊維の表面に被覆されて、撥水・撥油性の付与に有効な量は、実施例等に示される実験結果より、0.1~1.0重量%の量にすぎないものと推量される。しかしながら、もっとも、被覆されるフッ素樹脂の量は、一般には、フッ素樹脂エマルジ

ョン中のフッ素重量比よりもまた該エマルジョンの使用濃度よりもむしろ、被処理材の表面のうち処理液と接触する表面全体の面積に、例えば処理液に含まれる繊維の全表面積に大きく依存する。

【0016】また、本発明におけるポリピロールとは、ピロールおよびその誘導体をモノマーとして（即ち、少なくともモノマーの一成分として）重合して得られるポリマーを意味し、無置換ピロールまたは各種の置換ピロールのホモポリマーの他、ピロールと3, 5-置換ピロール（3, 5-ジメチルピロール等）、3, 4-置換ピロール（4-メチルピロール-3-カルボン酸メチル等）、N-置換ピロール（N-メチルピロール等）もしくは3-置換ピロール（3-メチルピロール、3-オクチルピロール等）とをモノマーとして重合して作られたコポリマーも包含される。無置換ピロールのポリマーであるポリピロールは、繊維等の被処理材との接着強度、導電性の程度、加工性の良否等の点から、特に好ましい材料である。最も好ましいポリピロールは、ピロールのみをモノマーとして重合して得られるホモポリマーである。従って、本明細書において、ピロールモノマーとは、本発明のポリピロールの生成に利用されるモノマーとしてのピロールおよびその誘導体を指す。

【0017】ピロールモノマーの被処理材に対する使用量は、被処理材の種類、形状、性質等の要素にかなり依存する。例えば、被処理材が繊維（通常短繊維であり、染色されていてもよい。）である場合、それに対するピロールモノマーの使用量は、繊維の種類、直径等により相当に異なる。一般に、ピロールモノマーは、対繊維重量比で、約0.1ないし約3.0%、より好ましくは約0.11ないし約1.0%の割合で処理液に添加される。例えば、ピロールモノマーを3デニール、長さ0.8mmのポリエステル繊維（比重1.34）に対して重量比0.75%で添加した場合には、平均にて、厚さ約0.044（計算値） μm のポリピロール層が繊維の周面および両端面に形成される。ピロールモノマーの使用量は、導電化された製品の用途に依っても著しく異なる。例えば、静電植毛用フロックのように、その後フロックを単に被処理材上に植毛すれば十分であるような用途（静電植毛製品）では、ピロールモノマーの使用量は少なくても済むが、静電気の除去を目的として十分高い導電性が要求されるような用途では、ピロールモノマーの使用量はかなり多量になる。

【0018】もっとも、等量のピロールモノマーを使用しても、被処理材の表面に形成されるポリピロール層の厚さは、被処理材の表面性状により異なる。例えば、被処理材が繊維であるとき、繊維表面に形成されるポリピロール層の厚さは、繊維の表面形状（粗さ）、多孔性、繊維組成等によって異なる。例えば、ポリエステル繊維、アラミド繊維等の非浸透性繊維の場合には、添加モノマー量から算出した平均厚さにほぼ等しい平均厚さの

導電性ポリピロール層が形成されるが、6-ナイロン繊維、6, 6-ナイロン繊維、ビニロン繊維等の浸透性繊維の場合には、添加モノマー量から算出した平均厚さよりもある程度少ない平均厚さの導電性ポリピロール層が形成される。また、ポリピロール層の厚さは、下記の処理液中の繊維の分散条件等によっても変動する。好適なポリピロール層の厚さは、ナイロン繊維、ビニロン繊維、セルロース繊維等の浸透性繊維の場合には一般に0.01ないし0.03 μm 程度であり、またポリエステル繊維、アラミド繊維、アクリル繊維等の非浸透性繊維の場合には一般に0.01ないし0.05 μm 程度である。

【0019】繊維の種類としては、天然、再生（半合成）または合成繊維のいずれでもよいが、好都合な繊維としては、芳香族ポリアミド繊維（商品名ケブラー、ノームックス、コーネックス等）、その他のポリアミド繊維（6-ナイロン、6, 6-ナイロン、4, 6-ナイロン等）、レギュラーポリエステル繊維、塩基性染料可染型ポリエステル繊維、アクリル繊維、ビニロン繊維、再生セルロース繊維（レーヨン）、羊毛繊維、木綿繊維、麻繊維、並びにポリエチレン、ポリプロピレンおよびその他の複合紡糸繊維などが挙げられる。また繊維は、染色されていてもよく、紡糸の段階で顔料等を混入して着色した所謂、原着繊維を用いることができる。また、静電植毛用の原料繊維としては、デニール数；約1〜65d、繊維長；0.3〜6.0mm、そしてアスペクト比；1:30〜1:100の特性を有するところの繊維が好ましい。アスペクト比が1:100を超える繊維であると、均一な静電植毛を行なうことができない場合がある。繊維の径が大きいほど、アスペクト比がより大きい値の繊維をも使用することができるが、繊維の径が小さい場合には、アスペクト比がより小さい繊維を選択して使用する必要がある。一般に、繊維長がデニール数の0.3倍の長さ（mm）である繊維が、静電植毛の原料繊維として最も適当であるといわれている。

【0020】また、本発明における被処理材には、上記に詳述した繊維に限定されるものではなく、織布、不織布、編生地等の繊維加工品、また、紙、壁紙、樹脂フィルムもしくはシート、金属箔もしくはシート等の平面材料、および、樹脂成形品、繊維質立体製品等の立体材料など、ポリピロールの被覆が可能な総ての基材が含まれる。また、敷物（カーペット等）、自動車用品（ウェザーストリップ等）および衣料（帽子、手袋等）等の、導電性複合体のフロックが静電植毛できる製品も含まれる。

【0021】本発明による導電性複合体は、典型的なプロセスとして、ピロールモノマー、カチオン性フッ素樹脂エマルジョンおよび所望によりドーパントを含む処理液中において、ピロールの重合反応を、被処理材が該処理液と接触する条件の下、化学酸化剤を触媒として進行させて、生成したポリピロールを前記フッ素樹脂とともに

に前記被処理材の表面に被覆することにより、製造される。

【0022】ここで、“被処理材が処理液と接触する条件”とは、①被処理材それ自体を処理液の中に混合し、分散させる場合、②被処理材の全体もしくは導電化すべき部分を処理液内に浸漬する場合、および③被処理材の全体もしくは導電化すべき部分を処理液の例えば表面部と接触させる場合など、被処理材が処理液と接触する総ての場合を包含する意味である。被処理材が繊維等であるときには、上記①の条件下でピロールの重合を進行させるのが好ましく、また、被処理材が長尺もしくは幅広な繊維加工品または平面、立体材料等であるときには、上記②または③の条件下でピロールの重合を進行させるのが好ましい。

【0023】本発明に従うピロールモノマーの重合反応は、普通、被処理材が混合または浸漬等する条件の下、カチオン性フッ素樹脂エマルジョンを含む処理液を攪拌または循環しながら行なわれる。ピロールモノマーの重合が進行し、そのうちに溶解度が低下してくると、生成したポリピロールがフッ素樹脂の微細粒子とともに被処理材の表面に析出または付着する。本反応は定量的な反応である。

【0024】また、処理液へのピロールモノマーおよび化学酸化剤の添加は、両者を一緒に添加するという手順で、あるいは、先にピロールモノマーを添加しその後化学酸化剤を添加するという手順で行なってもよい。また、触媒の化学酸化剤は、一括添加してもよく、また数回に分けて添加してもよく、あるいは少量ずつ連続して添加してもよい。

【0025】ピロールモノマーの重合反応は、フッ素樹脂とポリピロールの複合体を被処理材の表面により高い効率で固着させるという観点から、できるだけゆっくと進行させる方がより好ましい。また、その温度条件は低温であることが好ましく、通常、反応温度の範囲は2℃〜35℃、より好ましくは5℃〜20℃である。また、上記と同じ観点から、触媒の化学酸化剤も、少量ずつ連続添加するかもしくは数回に分けて添加する方がより好ましい。ピロールモノマーの重合速度が著しく速いと、処理液（水相）中での反応が急速に（一瞬のうち）に進行してしまい、重合体のポリピロールが繊維等の被処理材の表面に付着し難くなり、処理液中に遊離した重合体粒子が形成される。

【0026】触媒の化学酸化剤としては、ピロールモノマーの重合を促進する物質一般が使用することができ、例えば、塩化第二鉄、過塩素酸第二鉄、硝酸第二鉄、クエン酸第二鉄、p-トルエンスルホン酸第二鉄、硫酸第二鉄、過沃素酸第二鉄、硫酸第二鉄アンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸第二鉄、クロロベンゼンスルホン酸第二鉄およびアントラキノンスルホン酸第二鉄等の、第二鉄化合物；過硫酸、過硫酸アンモニウム、過硫

酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；過マンガン酸、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸塩；三酸化クロム、重クロム酸カリウム等のクロム酸塩；過酸化水素、過酸化ベンゾイル等の過氧化物；塩素、臭素等のハロゲンなどが挙げられ、これらは単独でまたは二種以上の物質を適宜組み合わせ使用される。より好ましい化学酸化剤としては過塩素酸第二鉄、硝酸第二鉄、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硫酸第二鉄アンモニウム、クエン酸第二鉄、p-トルエンスルホン酸第二鉄、トリフルオロメタンスルホン酸第二鉄、クロロベンゼンスルホン酸第二鉄およびアントラキノンスルホン酸第二鉄等の、第二鉄化合物が挙げられる。特に、水溶性の第二鉄塩が好ましい。化学酸化剤は、通常、ピロールモノマー1モル当たり約2ないし約3モルの割合で使用されるが、空気中の酸素、過酸化水素、オゾン等の酸素ラジカル発生源を補助酸化剤として併用する場合には、ピロールモノマーに対する化学酸化剤の使用量をそれだけ減量することができる。

【0027】また、本発明の複合体の導電性を高めるために、必要ならば、ドーパントをピロールモノマーの重合に併用することも可能である。このドーパントは、好適にはpH1~5、より好ましくはpH1~3の条件下で使用される。適するドーパントとしては、例えば、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロベンゼンスルホン酸、ジクロロベンゼンスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸、アントラキノンジスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸、ナフトキノンスルホン酸、イソプロピルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、およびその他の芳香族スルホン酸、およびそのアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム）塩もしくはテトラエチルアンモニウム塩；あるいは過塩素酸およびそのアルカリ金属塩もしくはテトラエチルアンモニウム塩；並びに、塩酸、硫酸、硝酸およびスルホサリチル酸などが挙げられる。特に芳香族スルホン酸またはそのアルカリ金属塩が好ましい。

【0028】また、処理液は、被処理材（繊維等）の表面へのポリピロール被膜の形成を均一なものとするために、さらに表面張力低下剤を添加することができる。表面張力低下剤としては、界面活性剤のほか、アルコール等の有機溶媒、並びに、シリコーン系等の消泡剤などが挙げられる。界面活性剤は、繊維表面のぬれ性を改良するものであり、また、アルコール類も、水との混和により繊維表面のぬれ性を改良するために付加的に混合することができる。上記の界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシアルキレンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン型界面活性

剤；あるいは、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール ブロックコポリマー、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルなどのノニオン型界面活性剤が挙げられる。また上記の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、イソアミルアルコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン等が挙げられる。表面張力低下剤の添加量は、一般に極少量ないし少量で足り、例えば、界面活性剤の場合は処理液の全重量に対して約0.01~約2%の範囲内の量で十分であり、またアルコール類の場合は、処理液の全重量に対して約0.1~約5.0%の範囲で十分である。

【0029】また、重合反応の終了後、ポリピロールおよびフッ素樹脂で被覆された導電性複合体は水洗いされる。その際、得られた複合体が導電性フロックであるときには、必要によりフロック同志の絡み合いを防止した静電植毛機中のストレージタンクからの供給路におけるスクリー等による搬送性を向上させるために、ステアリン酸アミド等の、柔軟剤または平滑剤等を少量添加使用してもよい。その後、導電性フロックは乾燥されるが、フロック同志の絡み合いを最小限に抑えるために、流動槽乾燥法、すなわちスラリー状態ないしこれを遠心分離で脱水した状態のフロックを流動槽内で熱空気流との接触により乾燥させるという方法を用いるのが最も好ましい。この乾燥法においてより好都合で運転するためには、温度約120~約180℃、槽滞留時間0.1~5秒という条件を採用するとよい。そして、この条件での乾燥により、1~5%程度の水分量を有する静電植毛用フロックを容易に得ることができる。而して、作られた導電性複合体のフロックは、従来と同様の静電植毛に利用することができ、これにより種々多様な静電植毛品を製造することができる。静電植毛の方式は、特に限定されるものでなく、アップ式静電植毛法、ダウン式静電植毛法またはサイド式静電植毛法のいずれでもよい。また、流動槽型静電植毛機を用いて上記フロックより自動車内装部品等の静電植毛品を製造してもよい。

【0030】また、被処理材が繊維または繊維加工品であるとき、本発明によるポリピロールおよびフッ素樹脂の同時被覆処理は、繊維または繊維加工品の染色の後の行なってもよく、また、染色の前に行なってもよい。但し、ポリエステル繊維のアルカリ染色は、脱ドープをひき起こし、導電性を低下せしめるので、アルカリ染色を行なう場合には、その染色を上記の被覆処理の前に行なう必要がある、染色後念のため酸洗することが好ましい。また、被覆処理後の染色は、酸性下で行なう必要がある。そして、かかる染色により、染料による色相とポ

11

リピロール等の被覆層の色相とが相俟って、バラエティーに富む色調の導電性複合体が得られる。用いられる染料としては、繊維の種類によっても異なるが、酸性染料、クロム錯体等の金属錯塩染料、分散染料、カチオン染料、反応性染料等が挙げられる。

【0031】

【作用】本発明では、ポリピロールがフッ素樹脂（または変性フッ素樹脂）と一緒に被覆材の表面に被覆されているので、導電性複合体は、フッ素樹脂が被覆されていないポリピロール被覆物と比較して、撈水・撈油性が格段に改良されたものとなる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って詳細に説明する。

【0033】実施例1

まず、被処理材として、カットされたアクリル繊維（繊維度：3.0デニール、繊維長：0.50mm）のフロックを準備した。次に、繊維重量比で0.3重量%のピロールモノマーを、撈拌しながら、上記のフロックとともに、繊維重量比で5.0重量%のパーフルオロアルキル基を含む市販品のカチオン性フッ素樹脂エマルジョン（見かけのフッ素含有量13%、商標名ディックガード、大日本インキ化学工業社製）およびドーパントとして、ピロールモノマー1モル当り0.2モルのアントラキノンジスルホン酸ナトリウムを含む水性の処理液中に投入し、続いて触媒としてピロールモノマー1モル当り2.3モルの化学酸化剤塩化第二鉄を処理液に配合し、そしてその後も撈拌しながら、15℃にてピロールの重合反応を5時間の間進行させることにより、生成したポリピロールおよびフッ素樹脂の微細粒子を被処理材のフロックの表面に被覆した。重合反応の終了の後、フロックを処理液より取り出し、十分に水洗し次いで乾燥した。

【0034】得られた導電性フロックは、2端子法測定（正負の電極端子をフロック塊の中に挿入して抵抗値を読み取る方法）に従い電気漏洩抵抗値を測定したところ、 $1 \times 10^5 \Omega / \text{cm}$ の抵抗値を有していた。また、接着剤としてアクリルエマルジョンを綾織物の表面に塗布したものを準備し、そして、アップ式、ダウン式および流動槽型植毛機を使用して、上記の導電性フロック（水分率1.0%）を印加電圧60kVにて前記綾織物の表面に静電植毛した。得られた植毛綾織物は、極めて優れた撈水性および撈油性を有するものであった。これを次亜塩素酸ナトリウムの水溶液（有効塩素0.05%）中に浸漬し、その接触状態のまま室温にて24時間の間放置した。その後、植毛綾織物を取り出し、表面の植毛フロックの電気漏洩抵抗値を測定したところ、その抵抗値は上記の値と本質的に変わらないものであった。また、得られた植毛綾織物を弱アルカリ性洗剤溶液の中に24時間の間浸漬し、その後取り出して、表面の植毛

12

フロックの電気漏洩抵抗値を測定したところ、その抵抗値は上記の抵抗値と比べて僅かに増大していたが、その変化率は実用上無視できる程に極めて小さなものであった。

【0035】実施例2

まず、被処理材として、カットされた6, 6-ナイロン繊維（繊維度：20デニール、繊維長：2.0mm）のフロックを準備した。次に、繊維重量比で1.0重量%のピロールモノマーを、撈拌しながら、上記のフロックとともに、繊維重量比で3.0重量%のパーフルオロアルキル基を含む市販品のカチオン性フッ素樹脂エマルジョン（見かけのフッ素含有量11%、商標名スコッチガード、住友スリーエム社製）およびドーパントとしてピロールモノマー1モル当り0.2モルのアントラキノンジスルホン酸ナトリウムを含む水性処理液中に投入し、続いて触媒としてピロールモノマー1モル当り2.3モルの化学酸化剤パトルエンスルホン酸第二鉄を処理液に配合し、そして、その後も撈拌しながら、15℃にてピロールの重合反応を5時間の間進行させることにより、生成したポリピロールおよびフッ素樹脂をフロック表面に被覆した。重合反応の終了の後、フロックを処理液より取り出し、十分に水洗し、次いで乾燥した。

【0036】得られた導電性フロックは、実施例1の場合と同様に電気漏洩抵抗値を測定したところ、同様に高い導電性を有する複合体であることが確認された。また、実施例1の場合と同様に、適当な植毛機を使用して上記の導電性フロック（水分率1.0%）を印加電圧60kVにてタイルカーペット地の表面に静電植毛した。得られた植毛タイルカーペットは、優れた撈水性、撈油性を有し、また、常法の試験に従い調べたところ、次亜塩素酸ナトリウム、アルカリ性洗剤等に対する耐薬品性も十分高く、タイルカーペットとして十分な耐洗濯性、耐漂白性等を有する複合体であることが確認された。

【0037】比較例

カチオン性フッ素樹脂エマルジョンを処理液に配合しないことを除いて、実施例1の場合と同様の条件、手順に従って、導電性フロックを製造し、そしてこれが静電植毛された織物製品を作った。そして、得られた植毛織物を室温にて次亜塩素酸ナトリウムの水溶液（有効塩素0.05%）中に浸漬したところ、その植毛織物は容易に完全濡れの現象を示し、また、表面の植毛フロックの電気漏洩抵抗値を測定した結果、僅か1時間の浸漬により、植毛当初得られていたおよそ $10^5 \sim 10^6 \Omega / \text{cm}$ の該抵抗値が $10^{11} \Omega / \text{cm}$ 以上の大変高い抵抗値にまで増大することが確認された。要するに、比較例の導電性フロックは、実施例1のフロックと比較して耐薬品性に著しく劣り、全く耐久性の無いものであった。

【0038】実施例3

まず、被処理材として、カットされた6, 6-ナイロン繊維（繊維度：15.0デニール、繊維長：1.0mm）

13

のフロックを準備した。次に、繊維重量比で1.2重量%のピロールモノマーを、攪拌しながら、上記のフロックとともに、繊維重量比で3.0重量%の、フッ素樹脂中の活性水素にイソシアネート基含有化合物が付加された構造のカチオン性フッ素樹脂エマルジョン（固形分20%、変性フッ素樹脂中のフッ素含有量32.2%）およびドーパントとしてピロールモノマー1モル当り0.33モルのトリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む水性の処理液中に投入し、続いて触媒としてピロールモノマー1モル当り2.3モルの化学酸化剤塩化第二鉄を処理液に配合し、そしてその後も攪拌しながら、10℃にてピロールの重合反応を5時間の間進行させることにより、生成したポリピロールおよびフッ素樹脂の微細粒子を被処理材のフロックの表面に被覆した。重合反応の終了の後、フロックを処理液より取り出し、充分に水洗し次いで乾燥した。

【0039】得られた導電性フロックは、以下の分析法に従い測定したところ、フッ素含有量が0.93%であり、使用したフッ素樹脂エマルジョンのほぼ100%の量が繊維表面に被覆固着していることが確認された。

—フッ素含有量の定量分析—

適量の0.1(W/V)%NaOH水溶液を吸収液として酸素燃焼フラスコ内に入れ、次いで、試料を該フラスコ内に投入し、続いてフラスコ内部を酸素で置換し、そして試料を燃焼させる。その後、十分に振盪し、次いで、イオン強度調整用緩衝液（氷酢酸、塩化ナトリウ

14

ム、クエン酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムよりなる）を添加し、そして、この液について、フッ素イオン電極を備えたイオンメーターを使用して含有フッ素の量を測定した。なお、標準試料としては、所定量のフッ化ナトリウムを使用した。

【0040】また、得られた導電性フロックについて2端子法測定に従い電気漏洩抵抗値を測定したところ、 $2 \times 10^3 \Omega / \text{cm}$ の大変低い抵抗値を有していた。また、実施例1の場合と同様の手順に従い、アップ式、ダウン式または流動槽型植毛機を使用して、上記の導電性フロック（水分率1.0%）を印加電圧60kVにて織物の表面に静電植毛した。得られた植毛織物は、極めて優れた撥水性、撥油性を有するものであった。これを次亜塩素酸ナトリウムの水溶液（有効塩素0.05%）中に室温にて24時間の間浸漬し、その後これを取り出して、表面の植毛フロックの電気漏洩抵抗値を測定したところ、その抵抗値は上記の値と本質的に変わらないものであった。次いで、得られた植毛織物をアルカリ性洗剤液中にさらに24時間の間浸漬し、その後植毛フロックの電気漏洩抵抗値を測定したところ、その抵抗値の変化は実用上無視できる程に極めて小さなものであった。

【0041】

【発明の効果】以上の記載よりわかるように、本発明によれば、撥水・撥油性が改良され、薬品（特に酸化漂白剤・アルカリ性薬品）に対する耐性が向上したところの導電性複合体が提供される。

DERWENT-ACC-NO: 1997-103987**DERWENT-WEEK:** 200340*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Conductive composite material
comprises base material coated
with mixt. of poly:pyrrole and
fluorine-contg. resin

INVENTOR: MIZOGUCHI I**PATENT-ASSIGNEE:** ACHILLES CORP KK[KOKC]**PRIORITY-DATA:** 1995JP-169232 (June 12, 1995)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 08337972 A	December 24, 1996	JA
JP 3417151 B2	June 16, 2003	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 08337972A	N/A	1995JP-169232	June 12, 1995
JP 3417151B2	Previous Publ	1995JP-169232	June 12, 1995

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	B05B5/00 20060101
CIPS	C08L65/00 20060101
CIPS	C09D127/12 20060101
CIPS	C09D165/00 20060101
CIPS	D06M13/02 20060101
CIPS	D06M13/322 20060101
CIPS	D06M13/47 20060101
CIPS	D06M13/473 20060101
CIPS	D06M15/256 20060101
CIPS	D06M15/356 20060101
CIPN	D06M101/00 20060101
CIPN	D06M101/12 20060101
CIPN	D06M101/16 20060101
CIPN	D06M101/18 20060101
CIPN	D06M101/30 20060101
CIPN	D06M101/34 20060101
CIPN	D06M101/36 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08337972 A

BASIC-ABSTRACT:

A composite material comprises a base material coated with a mixt. of polypyrrole and a fluorine-contg. resin.

USE - The composite material is suitable for conductive (non)woven fabrics, partic. for

materials for static flocking.

ADVANTAGE - The composite material is improved in water- and oil-repellency. The coat of the conductive layer has a superior chemical proof.

TITLE-TERMS: CONDUCTING COMPOSITE MATERIAL
COMPRISE BASE COATING MIXTURE POLY
PYRROLE FLUORINE CONTAIN RESIN

DERWENT-CLASS: A14 A26 A35 A87 F06 G02 P42

CPI-CODES: A05-J12; A07-A04F; A08-S08; A09-A03;
A12-B02; F03-C; F03-C02; F03-C02A; F03-
E01; G02-A02B2; G02-A02D;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
018 ; G1650 G1649 D01
D23 D22 D31 D41 D51
D54 D56 D59 D75 D84
F08 F07 R00894 690;
P1412 H0293 P0044 D23
D22 D41 D51 D56 D59
F07; H0293; H0000;
H0011*R; L9999 L2573
L2506; L9999 L2528
L2506; K9472;

Polymer Index [1.2]
018 ; G1661 G1650
G1649 D01 F08 F07 D11
D10 D23 D22 D31 D75
D54 D51 D56 D59 D41
D86; H0000; H0293;
P1412 H0293 P0044 D23
D22 D41 D51 D56 D59
F07; H0011*R; L9999

L2573 L2506; L9999
L2528 L2506; K9472;

Polymer Index [1.3]
018 ; ND01; B9999
B3350 B3190; B9999
B3269 B3190; Q9999
Q7114*R; K9745*R;
B9999 B3496 B3485
B3372; B9999 B3509
B3485 B3372; B9999
B4580 B4568; K9676*R;
K9518 K9483;

Polymer Index [1.4]
018 ; C999 C102 C000;
C999 C306;

Polymer Index [2.1]
018 ; G0373 G0340
G0339 G0260 G0022 D01
D12 D10 D26 D51 D53
D58 D63 F41 F89 D11
D69 D85 F* 7A; P0500
F* 7A; H0000; H0011*R;
A999 A566*R; A999
A782; P0088;

Polymer Index [2.2]
018 ; G0806 G0022 D01
D51 D53 D58 D69 D84
F27 F26 F* 7A; H0000;
H0011*R; P0500 F* 7A;
A999 A566*R; A999
A782;

Polymer Index [2.3]

018 ; G0806 G0022 D01
D51 D53 D58 D69 D86 F*
7A; H0000; H0011*R;
P0500 F* 7A; A999
A566*R; A999 A782;

Polymer Index [2.4]
018 ; ND01; B9999
B3350 B3190; B9999
B3269 B3190; Q9999
Q7114*R; K9745*R;
B9999 B3496 B3485
B3372; B9999 B3509
B3485 B3372; B9999
B4580 B4568; K9676*R;
K9518 K9483;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1997-033571

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1997-085828